IGM85-101-409
CNRC 26566

IR McGill

OFFICE OF
INDUSTRIAL
RESEARCH
McGILL

FINAL REPORT

DSS File #10SD.31950-4-0020

Etude sur la Degradation Thermique du PVC et de Ses Copolymères Ethylene-VC

Submitted by

J. Lara, G. R. Brown,
P. Ramacieri & L. E. St-Pierre

101

June, 1985

ETUDE SUR LA DEGRADATION THERMIQUE DU PVC ET DE SES COPOLYMERES ETHYLENE-VC.

J. LARA, G. R. BROWN, P. RAMACIERI et L. E. St-PIERRE.

RESUME

Les stabilités thermiques d'un poly(chlorure de vinyle) et des 4 copolymères éthylène/chlorure de vinyle dont la composition en monomère éthylène varie entre 0.8 et 7.7 mole % ont été caractérisées par thermogravimétrie, à vitesse de chauffage constante et par conductivités à température constante. Nous avons trouvé que la présence du conomère éthylène à des concentrations entre 0.8 % et 3.2 % dans les chaînes de chlorure de vinyle augmente la résistance des ces polymères à la dégradation thermique. A des taux de décomposition bas (< 0.4 mole %) et à des températures entre 130 et 165°C, nous avons trouvé que l'ordre de stabilité est: PVC < ETH/VC 7.7% < ETH/VC 1.5% < ETH/VC 3.2% $\approx$ ETH/VC 0.8 %. A des températures et à des taux de décomposition plus élevés (>200°C, 5-40% w/w) l'ordre de stabilité thermique est: ETH/VC 7.7% < PVC < ETH/VC 3.2% $\approx$ ETH/VC 0.8 %. Les séquences polyéniques ont été analysées par spectroscopie UV-Visible. Les spectres des polymères dégradés démontrent que la longueur des séquences polyéniques augmente avec le progrès de la réaction de décomposition. Le rapport des séquences polyéniques courtes/séquences polyéniques longues dépend de la tacticité du polymère. Ce rapport est plus élevé dans le cas des polymères isotactiques (ETH/VC 7.7 % et 3.2%) que dans le cas des polymères dont la syndiotacticité est plus élevée (PVC, ETH/VC 1.5 %). L'analyse des chlorures labiles (Cl_L) a été faite par phenolysis. Cette analyse démontre que le contenu de Cl_L est plus élevé dans le cas de ETH/VC 7.7 % suivi de ETH/VC 3.2 %, et il est faible dans le cas du PVC, et ETH/VC 0.8 et 1.5 %. Nous avons interprété les stabilités thermiques de ces polymères en terme de défauts de structure et de tacticités

Introduction.

Le PVC est un des plastiques les plus utilisé depuis plus de 50 ans en raison de sa haute résistance chimique, ses bonnes propriétés diélectriques, son coût de production bas et le large éventail des ses possibilités d'applications dans la fabrication des films, pièces moulées ou extrudées, le recouvrement des cables électriques,etc. Néanmoins, le principal problème que présente cette résine et ses copolymères est sa faible stabilité thermique.

La dégradation thermique du PVC par deshydrochlorination commence à des températures relativement basses. Il a été montré que la perte de HCl commence à des températures proches du Tg ($\sim 80^{\circ}C$)(1). Du point de vue appliqué ceci représente un problème sérieux car les températures utilisées lors du processus de tranformation de la résine sont élevées ce qui est à l'origine de la dégradation de sa structure moléculaire. Cette dégradation qui se caractérise dans un premier temps, par la perte de HCl et la formation de séquences polyéniques, a comme effet l'apparition de propriétés non desirées telles que la coloration (blanc-> jaune-> orange-> rouge-> noir) et la diminution des propriétés physiques (2).

La dégradation thermique du PVC, qui est de nature complexe, a été à l'origine de centaines de travaux et revues de la littérature afin d'interpréter la cinétique et le mécanisme de décomposition et de stabilisation (3-8). Malgré les efforts déployés dans ce domaine, la complexité du phénomène n'a permis de produire que des explications basées plutôt sur des faits empiriques que théoriques.

Ce problème contitue donc encore un sujet d'un grand intérêt. Néanmoins certains principes généraux sont actuelle-

ment acceptés, e.g. l'existence des irrégularités dans la structure moléculaire du PVC est une des causes de la diminution de la résistance thermique. Ainsi une structure regulière correspondant à un enchaînement "tête â queue" est thermiquement beaucoup plus stable que les molécules présentant des irregularités avec des arrangements "tête à tête" ou "queue à queue". De la même façon le nombre des liens non saturés internes ou terminaux ou, comme cela a été prouvé récemment, l'existence des groupements contenant de l'oxygène -(CO)-CH=CH-CHCl dans la structure moléculaire du PVC ou des points de branchement (chlorure tertiaire) sont aussi à l'origine des instabilités thermiques (4).

Il semble que le type de distribution des séquences polyéniques est dépendant, dans une certain mesure du contenu des défauts structuraux. D'autre part, des études faites par Millan et al.(8-18) ont démontré l'influence de la tacticité dans la stabilité thermique du PVC. Ils ont établi que la présence des triades isotactiques dans le PVC favorise l'étape d'initiation de la réaction de décomposition en même temps que la formation des chaînes polyéniques courtes tandis que l'existance des triades syndiotactiques favorise l'étape de propagation du processus dégradatif et la formation des chaînes polyéniques longues.

Dans ce travail nous nous proposons d'élucider le comportement d'un PVC et d'une série des copolymères Ethylène/VC dont la composition varie entre 0.8 et 7.7 mole % en contenu du monomère éthylène preparés dans une étude précedente (19).

C'est à l'aide d'une thermobalance que nous avons obtenus les thermogrammes à vitesse de chauffage constante. Dans les cas du PVC et du ETH/VC 0.8% les énergies d'activation ont été déterminées à partir d'une série de thermogrammes à différentes vitesses de chauffage

Par conductivité nous avons obtenu les isothermes de décomposition jusqu'à 0.4 mole %. Dans le cas du PVC et du ETH/VC 0.8% nous avons déterminé les énergies d'activation.

Par spectrocopie UV-visible nous avons caractérisé la formation des polyènes après dégradation isothermique. En règle générale on considère que le spectre d'absorption est formé par la superposition d'un mélange de polyènes ce qui permet à partir des différents pics obtenus entre 250 et 500 nm de les attribuer à des séquences polyéniques d'un longueur entre 3 et 12 (ou 14) doubles liaisons (14,15,18,20-27).

Par ^{1}H-NMR nous avons determiné le contenu de Cl_L (labile chlorine) de tous les polymères avant décomposition selon la méthode de Phenolysis (28,29).

PARTIE EXPERIMENTALE

MATERIAUX

Dans cette étude nous avons utilisé un PVC et des copolymères ETH/VC avec un contenu de 0.8%, 1.5%, 3.2% et 7.7% de monomère Ethylène. Les détails sur la préparation de ces polymères a 50 °C ont été presentés ailleurs (19).

Les poids moléculaires déterminés par GPC dans une étude précedente (19) sont présentés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

Caracteristiques des resines utilisées

Polymère	Mole (%) d'ETH	$\overline{Mn}$ x10^{-4}	$\overline{Mw}$ x10^{-4}	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$
PVC	--	9.1±0.5	16.7±0.5	1.8
ETh/VC	0.8	8.6±0.9	13.5±0.4	1.6
ETh/VC	1.5	7.4±0.4	19.3±0.2	2.6
ETh/VC	3.2	6.4±0.1	12.5±0.1	2.0
ETh/VC	7.7	6.7±0.4	10.0±0.3	1.5

Dégradation des polymères

Nous avons utilisé deux différentes méthodes pour caractériser la dégradation thermique des polymères.

1.- Thermogravimétrie dynamique. La perte de poids produite par le dégagement de HCl lors de la dégradation thermique des polymères est suivie à l'aide d'une thermobalance SETARAM modèle G-70. Les thermogrammes ont été obtenus à vitesse de chauffage constante entre 0.5 et 4.3 °C/min en utilisant une

masse de 15 mg de polymère en poudre avec N_2 en circulation.

2.-Décomposition isothermique. L'acide chlorhydrique degagé par le polymère dans la chambre de réaction (Fig. 1), est entraîné par l'azote en circulation dans la cellule de mesure où il s'y dissout dans 100 ml d'eau déionisée et thermostaté à 25 °C. Les isothermes de la décomposition des polymères ont été determinés en mesurant les conductivités de la solution aqueuse en continu selon la méthode décrite dans la Réf. 8. La cellule de conductivité était de K = 0.1, et les résistances ont été mesurées à l'aide d'un pont Industrial Instrument Conductivity Bridge model RC-18. Une masse d'environ 100 mg de polymère en poudre a été placé dans un tube de 10 mm de diamêtre et 15 cm de long. Par un tube capillaire on a introduit le N_2 à un débit controlé afin que la circulation se fasse de bas en haut pour s'assurer que le gaz passe à travers l'échantillon. Les températures de dégradation utilisées se situaient entre 130 et 165 °C et les degrés de conversion ont été fixés entre 0.05 et 0.4 mole %. La pente de la partie linéaire des isothermes a été utilisée comme vitesse de dégradation.

Spectroscopie d'absorption UV-Visible.

Les spectres UV-visible des échantillons purs et dégradés ont été enregistrés à partir des solutions de 4 g/L de polymère en THF sans oxygène en utilisant un spectromêtre à double faisceau modèle CARY-17 dans des cellules d'absorption de 1 cm. Le THF a été distillé par reflux sur sodium borohydride jusqu'à élimination totale des peroxydes. Les solutions ont été préparées sous atmosphère inerte en utilisant THF fraîchement distillé sous N_2. A partir des spectres, les concentrations des polyènes ayant de 3 à 12 doubles liaisons ont été calculées en utilisant les coéfficients d'absorption de Daniels et Rees (20), Tableau 2.

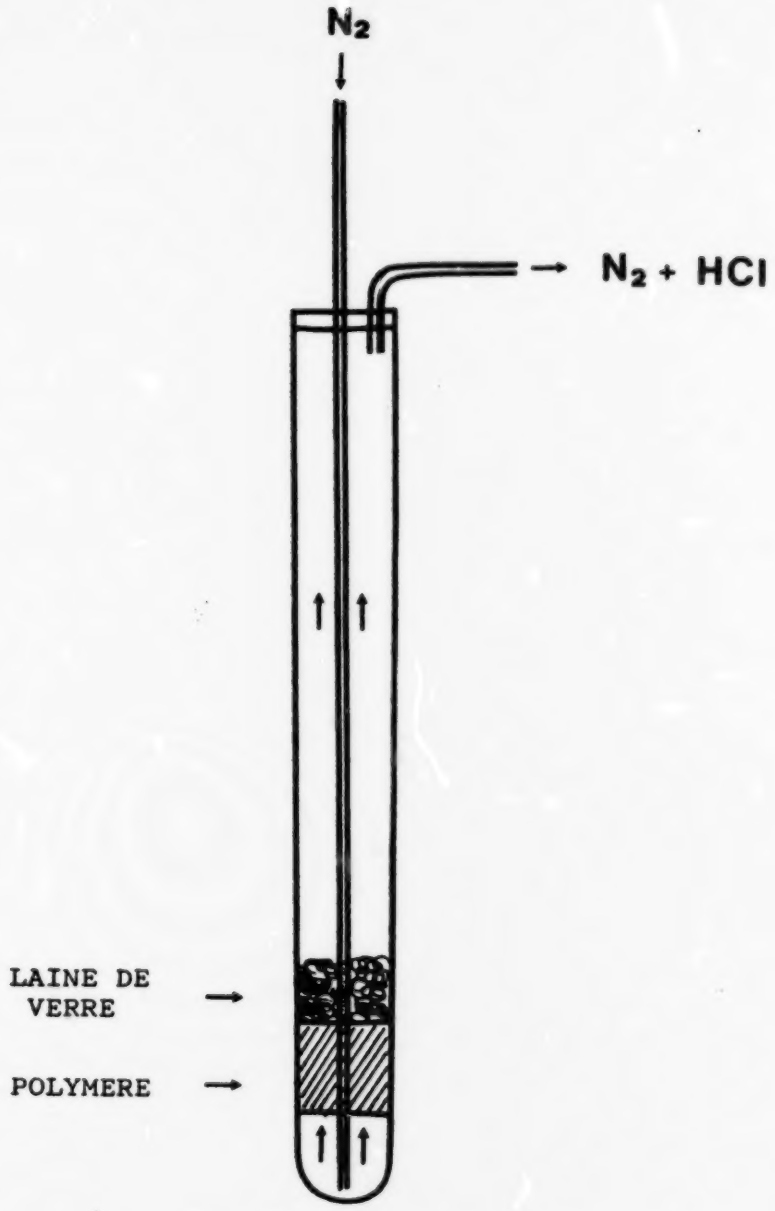

FIGURE 1. Disposition de l'échantillon dans la chambre de réaction.

TABLEAU 2

Nombre de doubles liaisons conjuguées n	λ (nm)	$\epsilon 10^{-3}$
3	288	42.7
4	308	78.6
5	324	121.0
6	340	138.0
7	364	177.1
8	388	210.0
9	412	242.8
10	434	275.6
11	455	308.4
12	475	341.6

Phenolysis

Les atomes de chlore labile (Cl_L) dans les chaînes polymériques ont été déterminés par substitution de Phenol, selon la méthode décrite dans les réferences 28,29. 0.5 g de polymère et 20 g de phenol (p.a.) ont été chauffés à 60°C et agités pendant 96 h. Ensuite les solutions ont été refroidies à la température ambiante et 100 ml de méthanol (p.a.) à 5°C ont été ajouté et ensuite agité. L'excès de Phenol a été éliminé par décantation. Le processus fut répété 5 fois. Les polymères furent ensuite dissous dans THF sans peroxyde et ensuite précipités par addition de méthanol à 5°C. La purification des polymères avec THF à été répété 3 fois. Les échantillons ont été sechés durant 48 h à 40°C sous vide.

Les polymères ont été dissous dans une solution 1:1 de CS2:AcD6 pour obtenir une concentration de 1 ou 2 % en poly-

mère. Le degré de substitution à été mesuré par ^{1}H NMR avec un appareil VARIAN XL 200, 200 MHz, par détermination du phenol incorporé.

Résultats et Discussion.

1.-Thermogravimétrie dynamique

Les thermogrammes de la décomposition du PVC et de ses copolymères éthylène 0.8, 3.2 et 7.7 mole % ont été obtenus à une vitesse de chauffage de 4.3°C/min et sont montrés dans la figure 2. Dans ces thermogrammes on peut voir que le copolymère 7.7 % est le moins stable suivi du PVC. Les copolymères ETH/VC 0.8 et 3.2% sont les plus stables et leurs thermogrammes se superposent. Même si ce type de comparaison est utile elle ne donne pas d'information sur les mécanismes de dégradation.

Afin d'obtenir plus de renseignements sur la cinétique de dégradation nous avons determinés les énergies d'activation de deux polymères, PVC et ETH/VC 0.8% selon la méthode développée par Flynn et Wall (30). Pour ceci on a obtenu une série des thermogrammes à différentes vitesses de chauffage. Dans les figures 3 et 4, on montre les thermogrammes obtenus pour, respectivement le PVC et le ETH/VC 0.8%. Selon la méthode de Flynn et Wall pour un même degré de décomposition, l'énergie d'activa- peut être obtenue à partir de l'équation suivante:

$$d(\log \beta)/d(1/T) = -0.457\ E/R$$

β étant la vitesse de chauffage, T la température en °K, E l'énergie d'activation et R la cte. des gaz. Dans les figures 5 et 6 nous avons représenté les valeurs de log β vs 1/T respectivement pour PVC et ETH/VC 0.8%.

Dans les Tableaux 3 et 4 on résume les valeurs de E obtenues pour PVC et ETH/VC 0.8% pour différents degrés de décomposition. On remarque que les valeurs de Ea pour le PVC,(38 Kcal/mole, en moyenne) sont plus élevées que pour celles obtenues pour ETH/VC 0,8%(32 Kcal/mole, valeur moyenne). Ceci est en contradiction avec le fait que le copolymère présente une plus

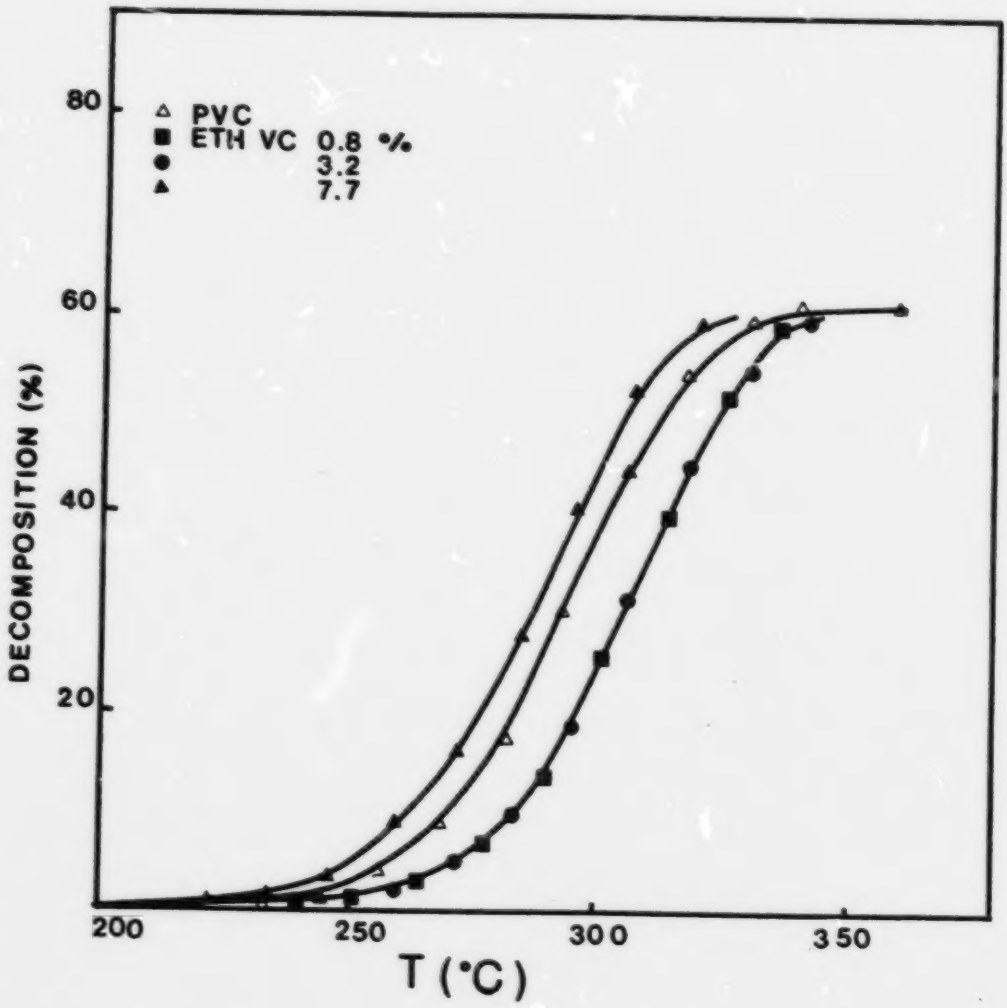

FIGURE 2. Stabilité thermique relative du PVC et des copolymères ETH/VC obtenue à vitesse de chauffage cte. (B = 4.3 C/min).

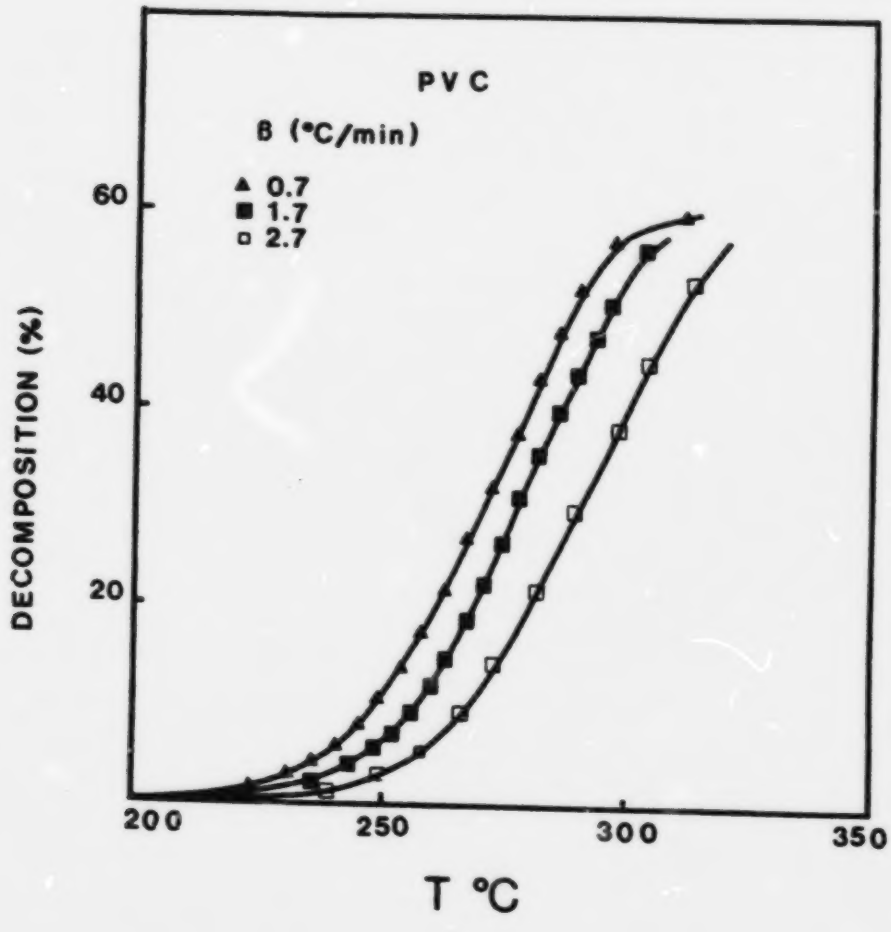

FIGURE 3. Thermogrammes du pourcentage de décomposition vs Température pour PVC, obtenus à différentes vitesses de chauffage.

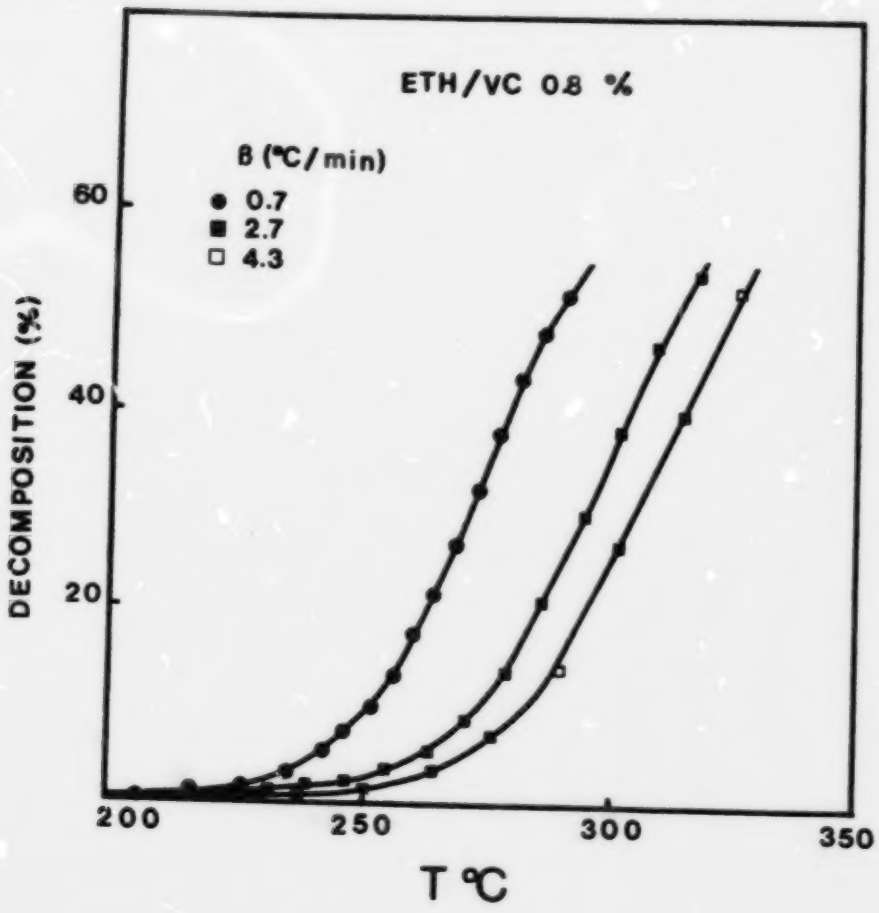

FIGURE 4. Thermogrammes du pourcentage de décomposition vs Température pour ETH/VC 0.8 mole %, obtenus à différentes vitesses de chauffage.

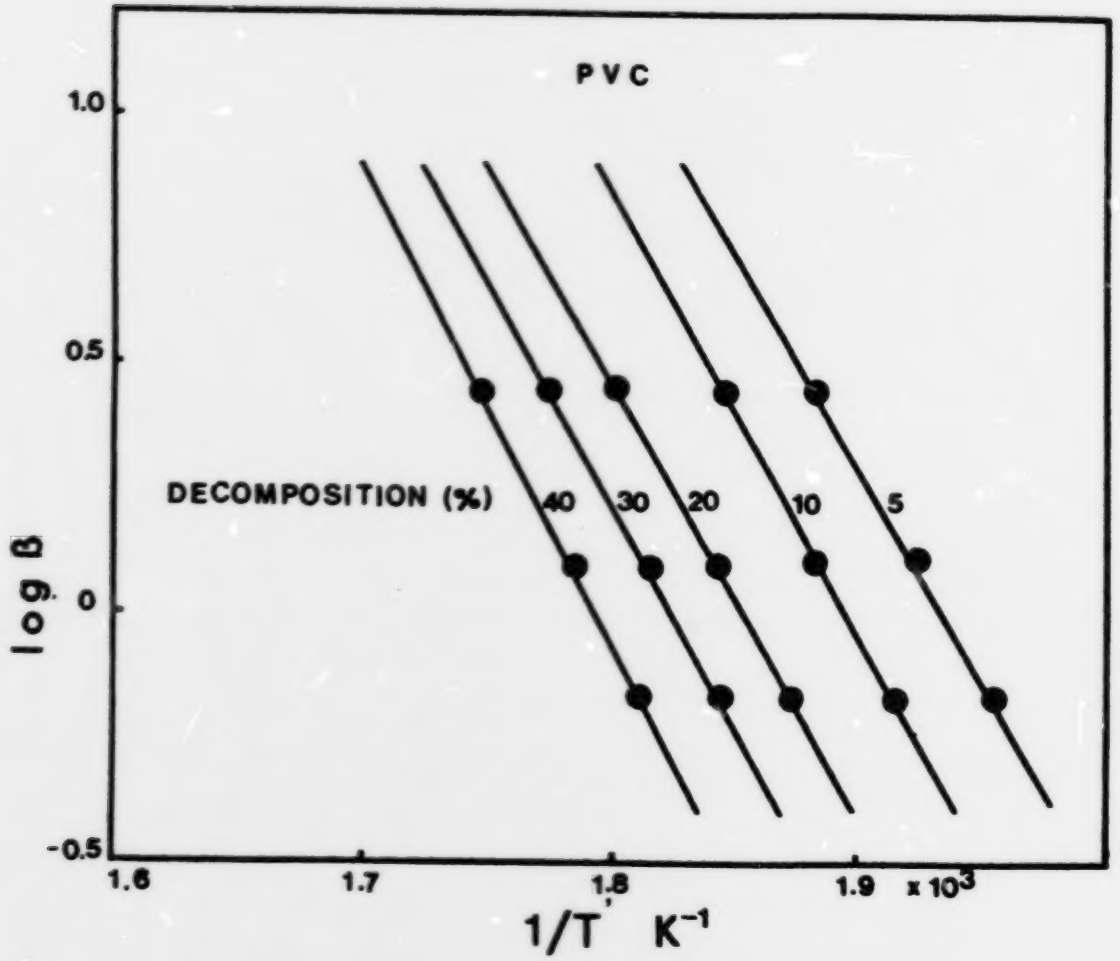

FIGURE 5. Logarithme de la vitesse de chauffage vs la Température absolue réciproque pour le PVC. (de la Fig. 2)

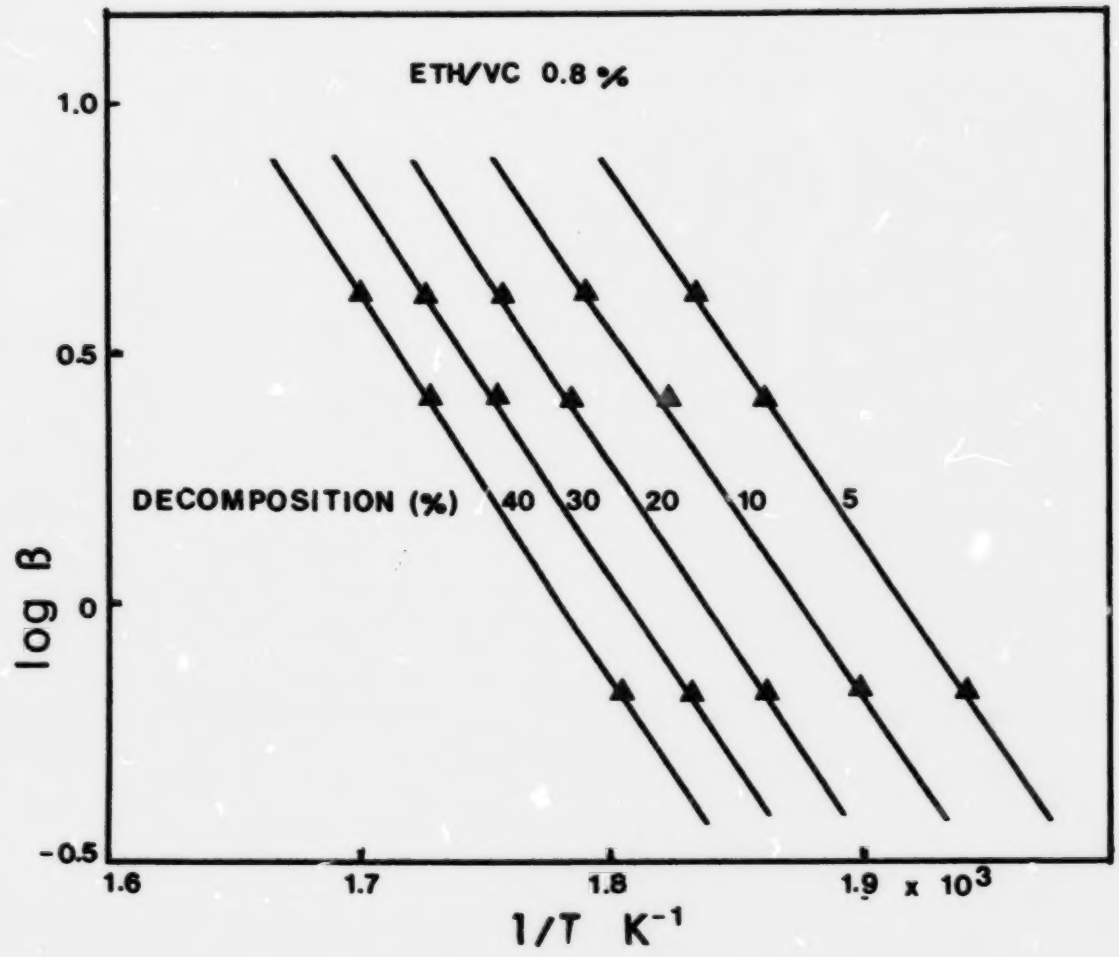

FIGURE 6. Logarithme de la vitesse de chauffage vs la Température absolue réciproque pour ETH/VC 0.8 %. (de la FIG. 3)

TABLEAU 3

Energies d'activation pour la deshydrochlorination du PVC obtenues par thermogravimétrie dynamique.

DECOMPOSITION (% en poids)	- d log β / d (1/T)	Ea (Kcal/mole)
5	8.550	37.3
10	8.772	38.2
20	8.784	38.2
30	8.875	38.9
40	8.873	38.6

TABLEAU 4

Energies d'activation pour la deshydrochlorination du ETH/VC 0.8 % obtenues par thermogravimétrie dynamique.

DECOMPOSITION (% en poids)	- d log β / d (1/T)	Ea (Kcal/mole)
5	7.429	32.3
10	7.286	31.7
20	7.513	32.7
30	7.576	32.9
40	7.410	32.2

grande résistance à la dégradation thermique comme il a été constaté dans la figure 2. Cette même type de comportement avait déjà été observé lors d'une étude précédente(30).

2.-Décomposition isothermique.

Dans des travaux précédents faits dans notre laboratoire la dégradation thermique de PVC et de ses copolymères a été étudié à des températures relativement élevées (>188°C)(19,29, 31-33). Pour ce travail nous avons consideré qu'une étude de la décomposition des polymères à des températures inférieures (130-165°C) ainsi qu'à des petits pourcentages de décomposition (0.05-0.4%) peut donner des renseignements utiles pour comprendre le type de mécanisme dans l'étape initiale de la décomposition. Dans les tableaux 5 et 6 nous avons presenté un résumé des vitesses de décomposition et les valeurs de Ea obtenues à partir des diagrammes d'Arrhenius, Fig. 7, respectivement pou PVC et ETH/VC 0.8%.

Il est intéressant de constater dans les tableaux 5 et 6 que les valeurs de Ea obtenues pour PVC (24 Kcal/mole), sont inférieures à celles obtenues pour ETH/VC 0.8%. (32 Kcal/mole). Ceci est plus en accord avec le comportement observé dans la figure 2, qui démontre que le copolymère ETH/VC 0.8% est thermiquement plus stable que le PVC. Ce comportement permet de croire que le mécanisme de décomposition à l'étape initiale de la réaction pourrait être différent de celui qui a lieu à des températures plus élevées et à des pourcentages plus élevés de décomposition.

Nous avons déjà mentionné que dans l'étape d'initiation ainsi que dans la propagation de la réaction de décomposition du PVC, la tacticité du polymère pourrait avoir un rôle important. On peut, alors essayer de relier le comportement thermique du PVC et de ses copolymères ETH/VC par comparaison entre les vitesses de décomposition à 165°C, Fig.8 et les syndio-

TABLEAU 5

Energie d'activation pour la deshydrochlorination du PVC obtenue par décomposition isothermique.

T (K)	1/T (K^{-1}) x 10^{-3}	d[HCl] x 10^{9} mole/sec g	K x 10^{7}	-log K	Ea Kcal/mole
403	2.485	1.627	1.018	6.992	
411	2.433	3.122	1.954	6.709	24
421	2.375	5.614	3.513	6.454	
438	2.283	19.00	11.97	5.920	

TABLEAU 6

Energie d'activation pour la deshydrochlorination du ETH/VC 0.8 % obtenue par décomposition isothermique.

T (K)	1/T (K^{-1}) x10^{-3}	d[HCl] x 10^{9} mole/sec g	K x 10^{7}	-log K	Ea Kcal/mole
403	2.481	0.544	0.340	7.468	
411	2.433	2.167	1.356	6.868	
417	2.401	2.560	1.612	6.793	32
421	2.375	4.153	2.599	6.585	
438	2.283	15.458	9.661	6.015	

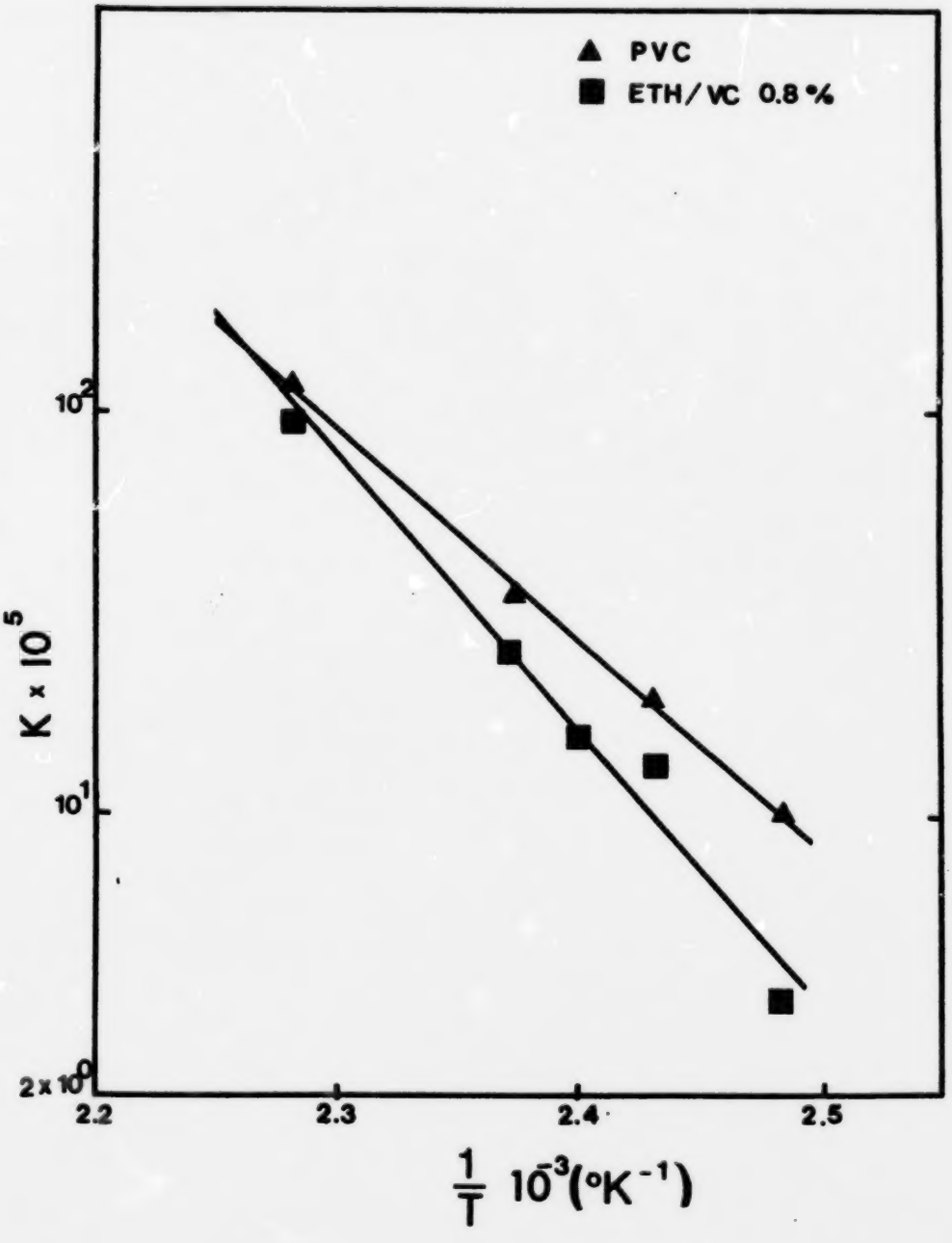

FIGURE 7. Logarithme de K vs la Température absolue réciproque pour le PVC et ETH/VC 0.8 %.

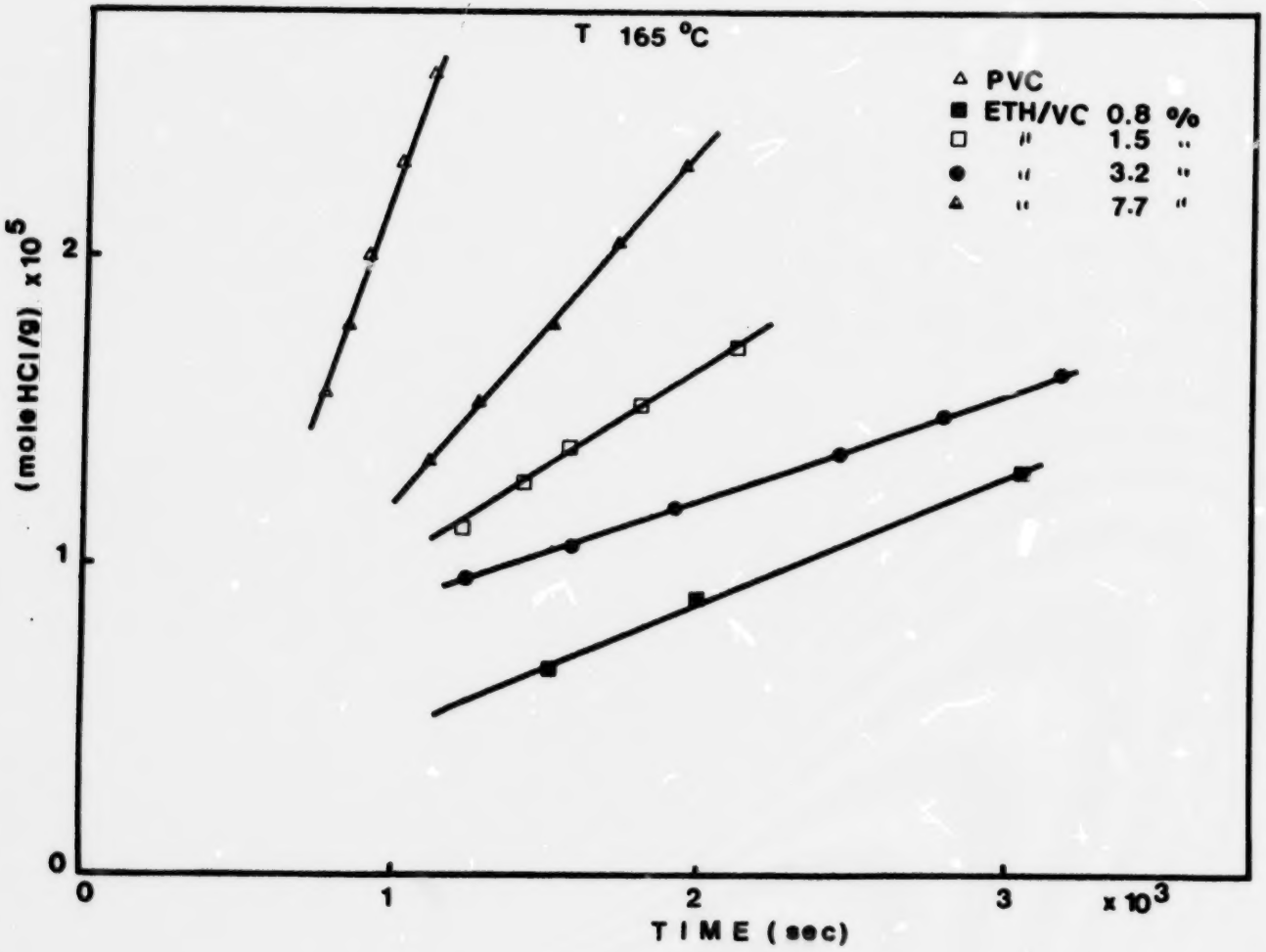

FIGURE 8. Taux de deshydrochlorination en fonction du temps a 165°C pour le PVC et les copolymères ETH/VC.

tacticités de ces polymères. On remarque que la vitesse de décomposition du PVC est la plus élevée suivie de celle du ETH/VC-7.7%. D'autre part les polymères qui présentent les vitesses de décomposition les plus basses sont les ETH/VC 3,2% et 0.8%. Les degrés de syndiotacticité de ces polymères ont été obtenus dans une étude antérieure (19) à partir du rapport des bandes d'absorption IR, A1428/A1434, (tableau 15). Les valeurs trouvées démontrent que la syndiotacticité du PVC est plus élevée que pour les copolymères ETH/VC 0.8 et 3.2%. Le comportement thermique de ces polymères est en accord avec les études de Millan et al.(8-18). Ces auteurs ont démontré que dans l'étape de propagation de la réaction de décomposition, la vitesse de dégradation est favorisée par la présence de séquences syndiotactiques dans les chaînes polymériques. Dans le cas de ETH/VC 1.5% la vitesse de dégradation est plus élevée que pour les copolymères ci-haut mentionné ce qui concorde aussi avec les études de Millan car la syndiotacticité de ETH/VC 1.5% est plus élevée que pour les copolymères ETH/VC 0.8 et 3.2 %.

En ce qui concerne le comportement thermique du ETH/VC 7.7 % il ne peut être expliqué en termes de tacticité, car étant le plus isotactique il est un de plus instable. C'est probablement le fait que ce polymère a un nombre de Cl_L beaucoup plus élevé que tous les autres polymères qui peut justifier sa faible stabilité thermique. Une discussion plus détaillée sera faite dans la section suivante.

3.-Spectres UV-Visible.

Dans la figure 9 nous présentons un exemple typique d'un spectre UV-Visible d'un échantillon de PVC dégradé jusqu'à 0.1 mole %. On a identifié les pics correspondant aux longueurs des séquences polyéniques (n) que nous avons utilisées dans cette étude. Pour simplifier le problème nous avons fait l'hypothèse que chaque pic correspond à l'absorption des séquences polyéniques d'une seule longueur.

Premièrement nous avons caractérisé le contenu des séquences polyéniques dans les échantillons non-dégradés. En se servant des coéfficients d'absorption de Daniels et Rees $\epsilon_\lambda(20)$, nous avons determiné les concentrations des polyènes conjugués, Cn, du type $H-(CH=CH)_n-H$, ayant n doubles liaisons conjuguées. En utilisant la loi de Beer qui est représentée par l'équation suivante;

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda Cn\ d \qquad (1)$$

d étant la longueur de la cellule (1 cm) et A_λ l'absorbance mesurée à la longueur d'onde λ, la valeur Cn peut être determinée. La valeur de Cn obtenue ne représente qu'une approximation de la concentration des polyènes.

Dans le tableau 7 et dans la figure 10 nous avons présenté les valeurs de Cn obtenues pour les 5 polymères considerés dans cette étude. Il est clair que la concentration des polyènes des polymères non dégradés est trés faible. Ces doubles liaisons ont été crées pendant la polymérisation et probablement pendant la période de stockage sous l'effet de la lumière. On peut remarquer que le contenu des polyènes dans le PVC est plus élevé que pour les autres polymères, suivi de ETH/VC 7.7%. D'autre part, ceux qui présentent les concentrations en polyènes les plus basses ce sont ETH/VC 0.8 et 3.2%.

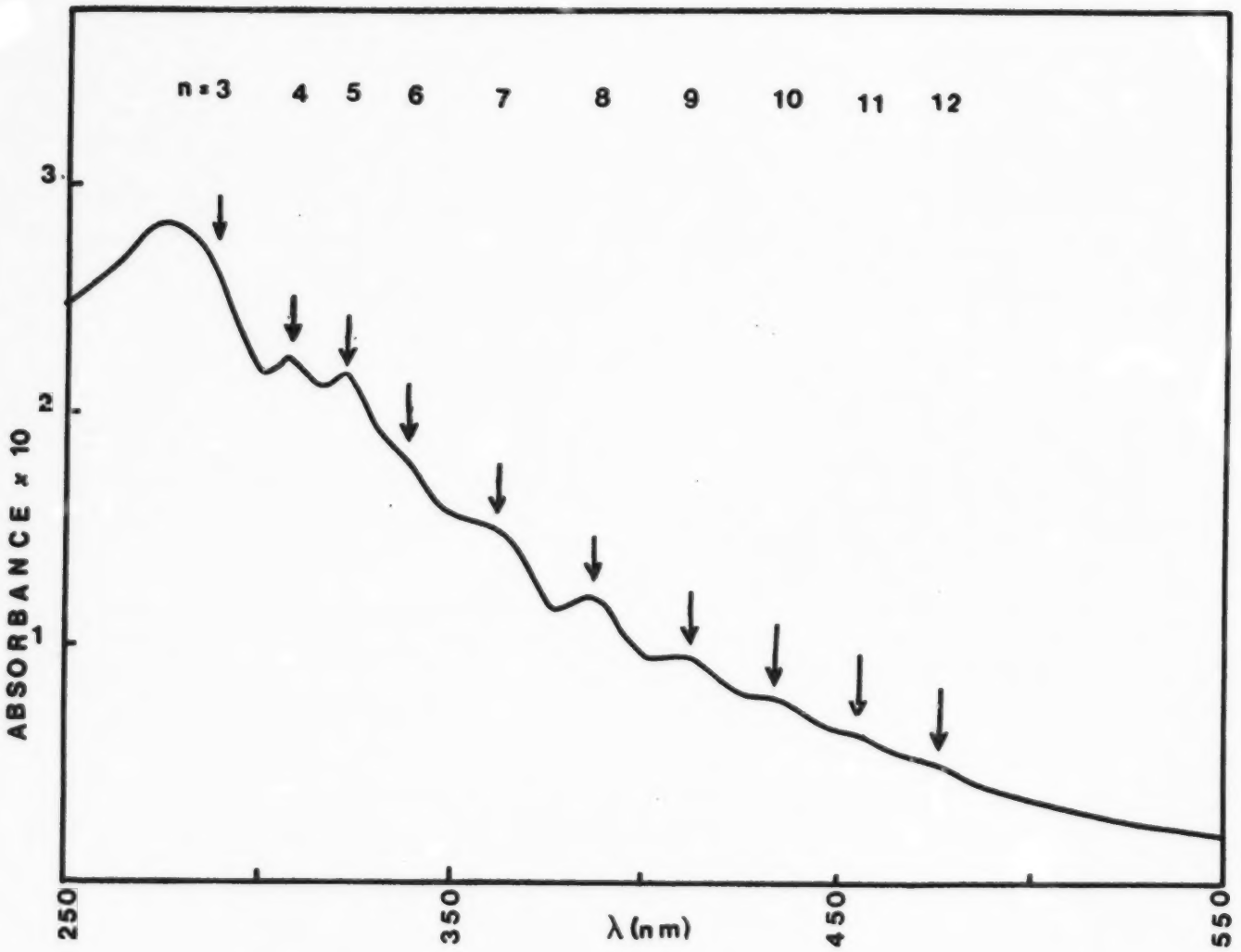

FIGURE 9. Spectre d'absorption UV-Visible du PVC decomposé à 0.1 mole %. Le nombre de doubles liaisons des séquences polyéniques correspondant à chaque pic à été indiqué.

TABLEAU 7

Concentration de polyènes pour les polymères purs

Cn x 10^5 mole/L

POLYMERE	Nombre de doubles liaisons conjuguées (n)					
	3	4	5	6	7	8
PVC	0,240	0.090	0.044	0.034	0.017	0.010
ETH/VC 0.8%	0.152	0.056	0.031	0.024	0.012	0.008
ETH/VC 1.5%	0.183	0.066	0.035	0.026	0.012	0.008
ETH/VC 3.2%	0.169	0.053	0.030	0.022	0.011	0.008
ETH/VC 7.7%	0.215	0.084	0.044	0.033	0.017	0.010

TABLEAU 8

n, λ, ϵ, A, Cn et N pour PVC décomposé à 0.10 mole %.
Concentration du polymère = 2.865 x 10^{-5} mole/L

Nombre de double liaisons conjuguées n	λ(nm)	ϵx10^{-3}	A	Conc. polyènes mole/L Cn x10^5	Nombre de séries polyéniques N
3	288	42.7	0.400	0.937	0.327
4	308	78.6	0.368	0.468	0.164
5	324	121.0	0.363	0.300	0.105
6	340	138.0	0.330	0.239	0.084
7	364	177.1	0.300	0.169	0.059
8	388	210.0	0.264	0.126	0.044
9	412	242.0	0.230	0.095	0.033
10	434	275.6	0.200	0.073	0.026

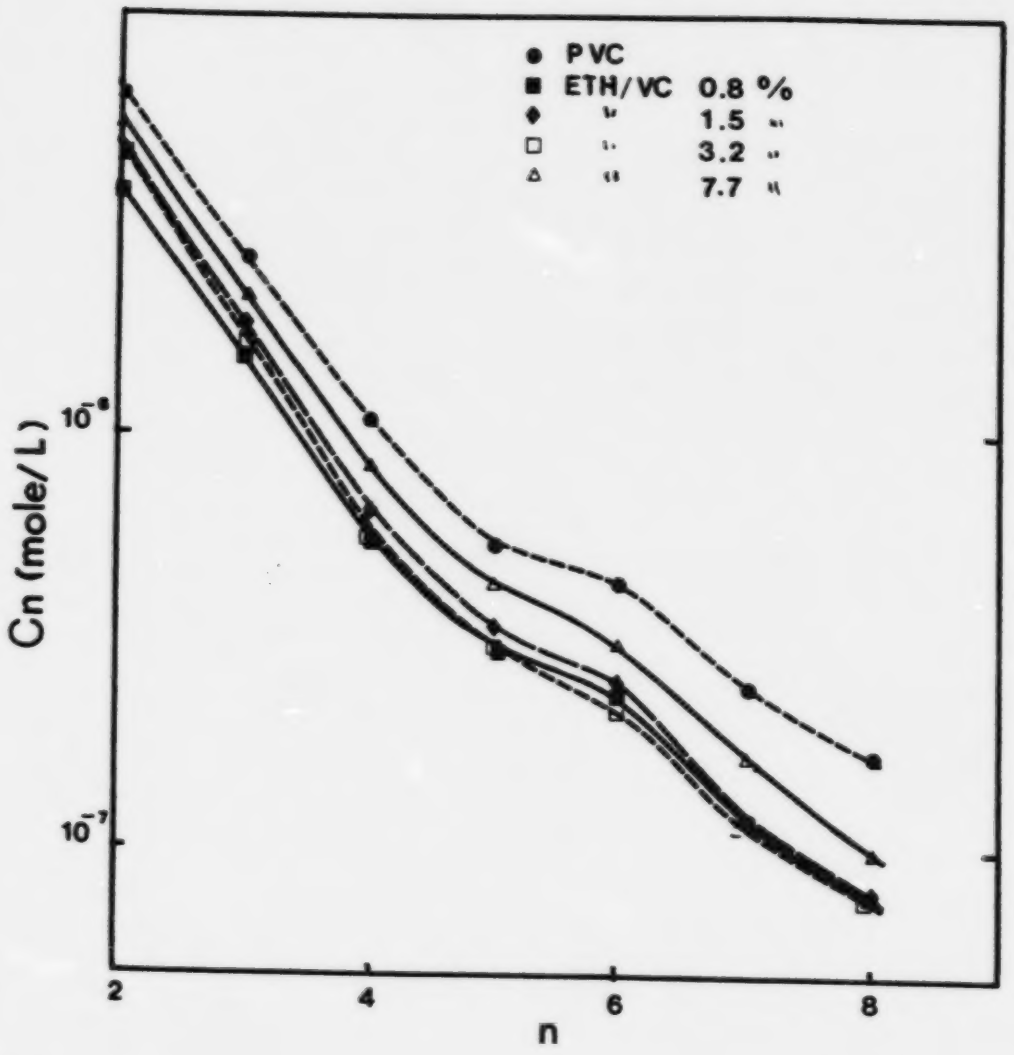

FIGURE 10. Concentration des polyènes (Cn) vs le nombre de doubles liaisons conjuguées (n) correspondant aux polymères purs.

Il est reconnu que l'existence des doubles liaisons dans la structure moléculaire du PVC est un des défaut qui affecte la résistance thermique du polymère. Dans la figure 11 nous avons présenté les valeurs de log d[HCl]/dt vs/Cn à 165 °C (Fig. 8) pour n = 3, qui réprésentent plus du 50 % du contenu total des polyènes.

Il est intéressant de constater dans la figure 11, que la valeur du log d[HCl]/dt augmente régulièrement avec le contenu de Cn, et ceci malgré le caractère semi-quantitatif de la détermination de Cn par UV-Visible.

Dans les figures 12-16 nous avons présenté les spectres UV-Visible des polymères dégradés à différents pourcentages de conversion. Un analyse qualitative des ces spectres nous permet de constater la formation des séquences polyéniques longues jusqu'à n = 12 (475 nm), dans le cas du PVC et des copolymères ETH/VC 0.8 et 1,5% même à des faibles pourcentages de conversion. Dans le cas des copolymères ETH/VC 3.2% et 7.7%, surtout ce dernier, on constate que les séquences courtes (n = 3-7) se trouvent en proportion beaucoup plus élevées que les séquences polyéniques longues (n = 7-10). Au fur et à mesure que le pourcentage de décomposition augmente la concentration des chaînes courtes croît beaucoup plus rapidement que celles des chaînes longues ce qui se manifeste dans l'augmentation de valeurs de A_λ dans la région 288-364 nm. Cette augmentation est beaucoup plus marquée dans le cas des copolymères ETH/VC 3.2 et 7.7%. Il est difficile d'affirmer, qualitativement qu'il puisse exister un changement des rapports chaînes courtes/chaînes longues.

Pour obtenir de l'information plus quantitative sur les rapports chaînes courtes/chaînes longues, nous avons calculé le nombre de séries de double liaisons conjuguées, N, à partir de l'équation suivante (26):

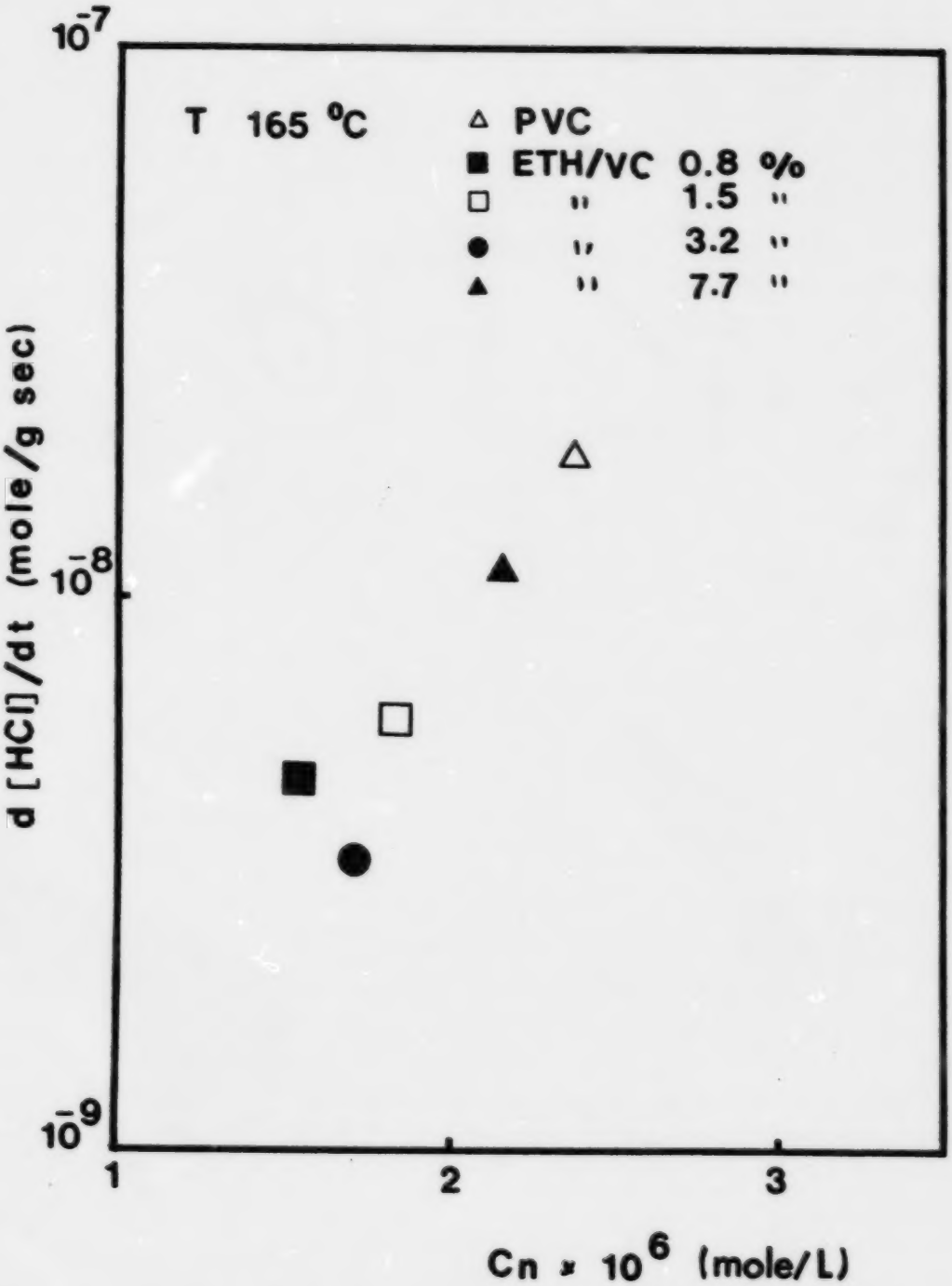

FIGURE 11. Vitesses de décomposition à 165°C vs la concentration initiale des polyènes pour PVC et les copolymères ETH/VC.

Fig. 12

ETH/VC .8

Fig. 13

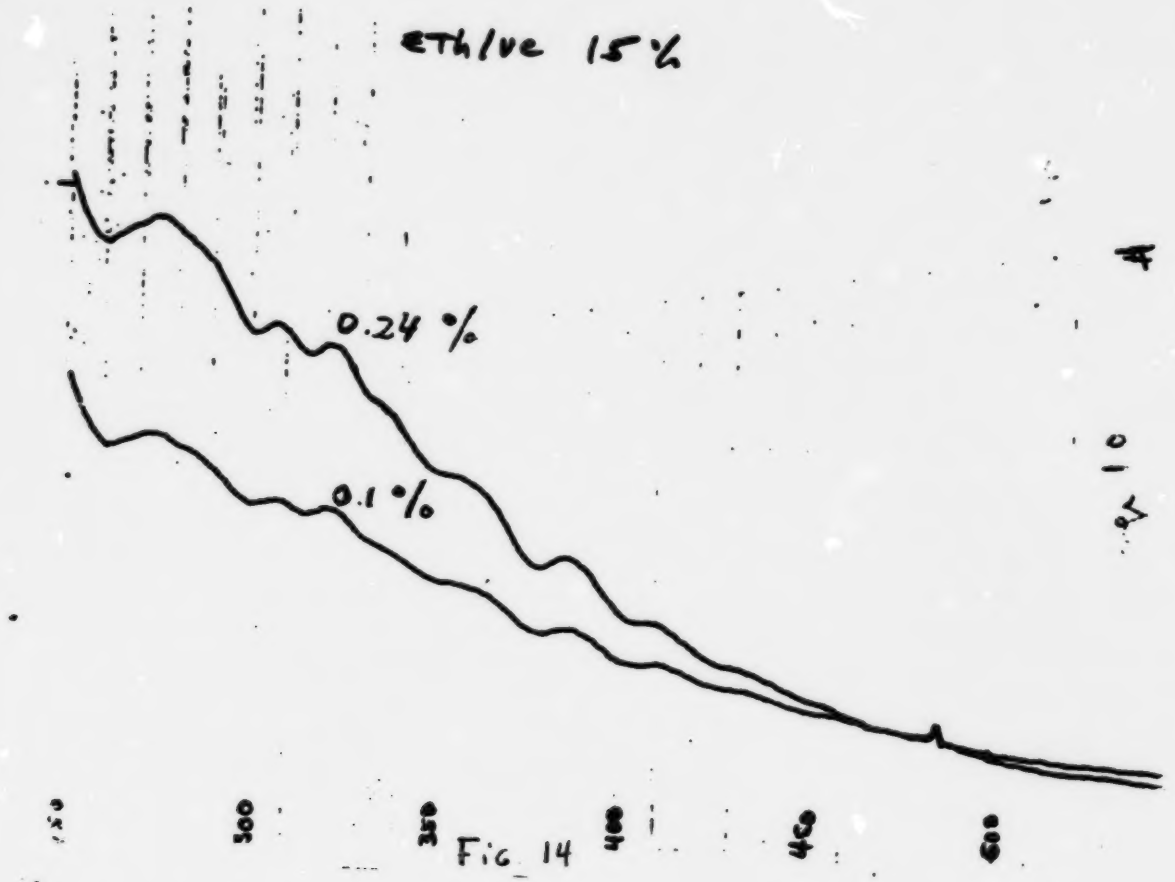

FIG 14

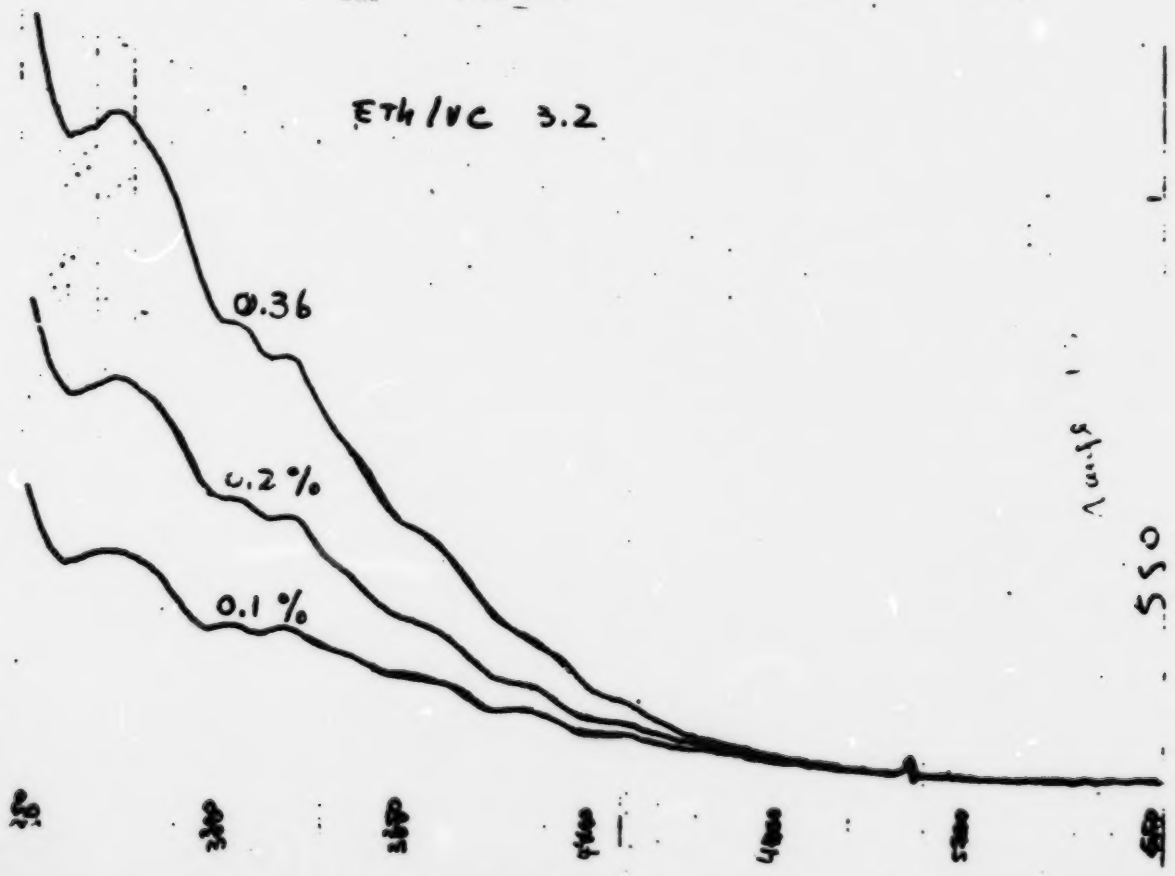

FIG.15

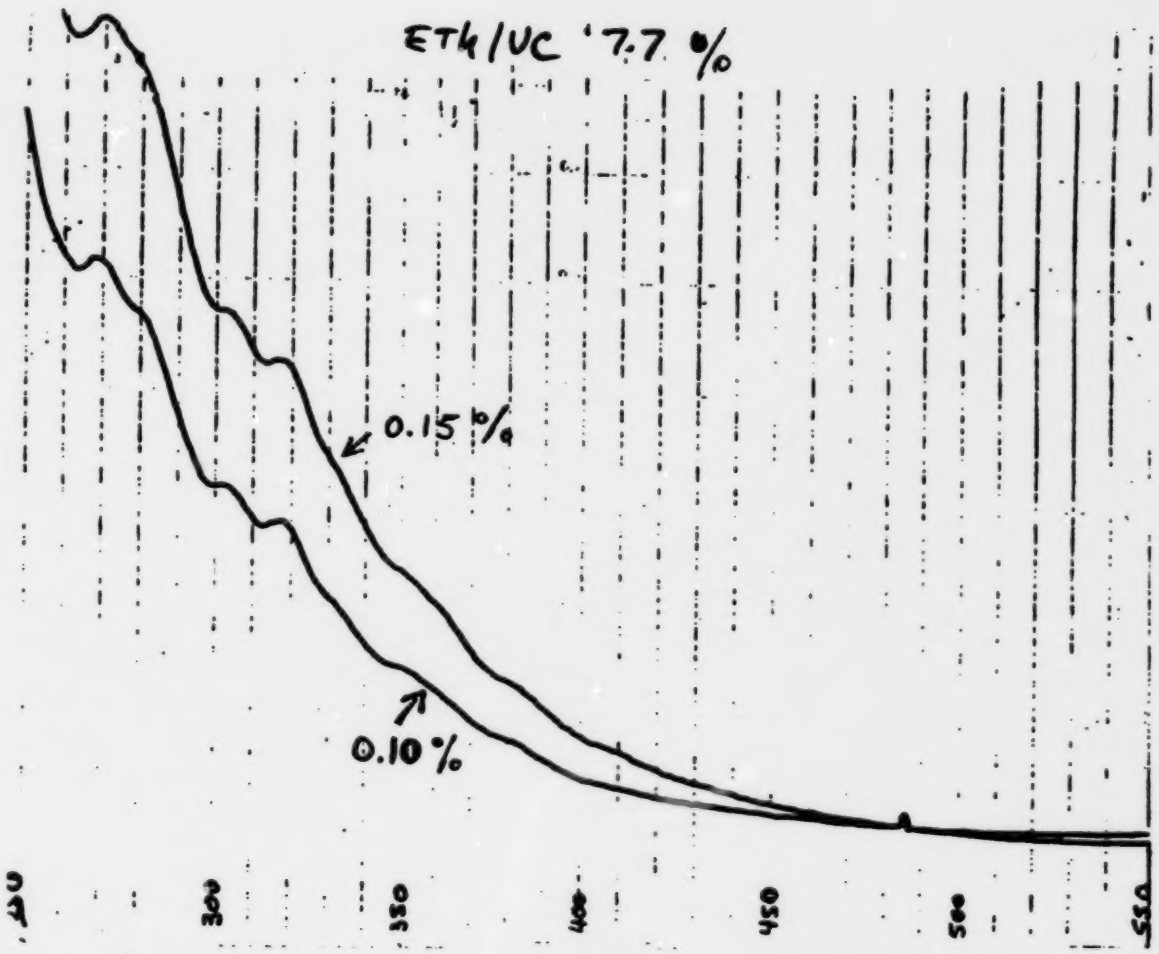

Fig. 16

$$N = Cn/C \qquad (2)$$

C étant la concentration de polymère en mole/L. Nous avons avons presenté dans le tableau 8 un exemple de calcul pour le cas du PVC dégradé à 0.1 %. A partir de ces valeurs on peut obtenir le nombre total des polyènes ($Tn = \sum N$). D'autre part nous avons calculé le nombre de double liaisons Dn à partir de l'équation suivante (26);

$$Dn = \sum n_i N_i \qquad (3)$$

finalement le pourcentage en mole de double liaisons, Pn, à été obtenu à partir de l'équation suivante:

$$Pn = [62.5\ Dn/\overline{Mw}] \times 100 \qquad (4)$$

Dans le tableau 9, nous avons présenté les valeurs de Tn, Dn et Pn pour le 5 polymères dégradés a 0.1 %. Dans les cas de PVC et les copolymères 0.8, 1.5 et 3.2% on observe une valeur de Pn -soit le pourcentage en mole de double liaisons formées pendant la dégradation- très proche de la valeur mésurée par conductivité. Dans le cas de ETH/VC 7.7 %, on remarque une valeur de Pn plus élevée. On peut interpréter ce comportement à partir du fait que dans ce polymère la formation des poènes à chaîne courte est favorisée. Ceci veut dire que les réactions intermoléculaires, de réticulation, seraient favorisées. On croit alors que cette réticulation serait la cause de la retention d'un partie du HCl dégagé pendant la dégradation. ce qui justifie le fait que le % de dégradation mesuré par conductivité est inferieur à celui obtenu par spectroscopie UV-Vis.

Dans les tableaux de 10 à 14, nous avons présenté les pourcentages relatif des séquences polyéniques obtenues à partir des valeurs de N, pour n = 4-10. Dans chaque tableau nous avons ajouté une valeur r, qui correspond au rapport

TABLEAU 9

Nombre total de séries de polyènes (Tn), nombre de double liaisons (Dn) et pourcentage de double liaisons (Pn) pour les polymères décomposés à 0.10 mole %.

Polymère	Tn	Dn	Pn (%) (mole %)
PVC	0.842	3.988	0.149
ETH/VC 0.8 %	0.440	2.008	0.093
ETH/VC 1.5 %	0.936	4.313	0.140
ETH/VC 3.2 %	0.469	2.183	0.109
ETH/VC 7.7 %	0.659	4.284	0.268

TABLEAU 10

Pourcentage relatif de séquences polyéniques pour PVC

Nombre de doubles liaisons conjuguées	Taux de deshydrochlorination (mole %)				
n	-	0.07	0.10	0.24	0.40
3	56.5	39.9	38.9	42.9	41.1
4	21.5	18.9	19.4	20.7	20.0
5	10.2	11.9	12.5	12.8	12.6
6	7.9	9.6	9.9	7.5	9.7
7	4.0	6.9	7.0	6.3	6.9
8		5.4	5.2	3.2	4.6
9		4.2	3.9	2.1	3.0
10		3.4	3.0	1.4	2.0
Température (°C)		130	148	165	165
Rapport (r)		2.4	2.1	3.2	3.0

TABLEAU 11

Pourcentage relatif de séquences polyéniques pour ETH/VC 0.8 %

n	-	0.066	0.08	0.10	0.20
3	53.7	46.6	42.2	40.8	46.3
4	20.0	19.3	19.7	19.2	20.2
5	10.5	11.7	12.6	12.3	12.2
6	8.4	8.7	9.4	9.4	8.7
7	4.2	5.5	6.3	6.8	5.5
8	3.2	3.7	4.4	4.9	3.5
9	-	2.6	3.1	3.7	2.3
10	-	1.9	2.4	2.9	1.3
Température (°C)		138	148	130	165
Rapport (r)		3.3	3.0	2.6	3.4

TABLEAU 12

Pourcentage relatif de séquences polyéniques pour ETH/VC 1.5 %

Nombre de doubles liaisons conjuguées	Taux de deshydrochlorination (mole %)		
n	-	0.10	0.24
3	55.0	41.0	42.0
4	20.0	19.8	20.3
5	10.6	12.6	12.6
6	8.1	9.5	9.6
7	3.8	6.4	6.4
8	2.5	4.7	4.2
9	-	3.4	2.8
10		2.6	2.0
Température (°C)		150	150
Rapport (r)		2.8	3.2

TABLEAU 13

Pourcentage relatif de séquences polyéniques pour ETH/VC 3.2 %

n	-	0.10	0.20	0.36
3	57.6	41.0	44.1	47.9
4	18.5	19.1	20.0	20.4
5	9.8	12.3	12.3	12.3
6	7.6	9.7	9.2	8.7
7	3.3	6.8	5.8	5.3
8	3.3	4.8	3.8	2.9
9	-	3.6	2.6	1.6
10	-	2.8	2.1	0.9
Température (°C)		150	150	165
Rapport (r)		2.7	3.3	4.4

TABLEAU 14

Pourcentage relatif de séquences polyéniques pour ETH/VC 7.7 %

Nombre de doubles liaisons conjuguées	Taux de deshydrochlorination (mole %)		
n	-	0.10	0.15
3	53.5	49.9	49.6
4	20.8	19.4	19.8
5	10.9	11.7	11.8
6	7.9	8.3	8.5
7	4.0	5.3	5.2
8	3.0	3.3	3.4
9	-	2.1	2.0
Température (°C)		133	140
Rapport (r)		4.2	4.3

chaînes courtes (n=4-7)/chaînes longues (n=7-10). Pour un pourcentage de dégradation de 0.1 % on remarque des rapports équivalents pour PVC et les copolymères ETH/VC 0.8, 1.5 et 3.2 %. Dans le cas du ETH/VC 7.7 %, la valeur r est plus élevée, ce qui démontre que dans l'étape initiale de la dégradation il se forme de préférence des polyènes à chaîne courte. A des pourcentages de dégradation plus élevés on n'observe pas de changements importants de r dans le cas de PVC, ETH/VC 0.5 et 1.5 %, tandis que dans le cas de ETH/VC 3.2 % on observe une augmentation de cette valeur. Ceci démontre la formation d'une plus grande proportion des chaînes courtes au fur et à mesure que la réaction de décomposition progresse. Dans le cas de ETH/VC 7.7 % la proportion des chaînes polyéniques courtes augmentent encore dans des proportions beaucoup plus élevées.

4.- PHENOLYSIS-^{1}H NMR.

Dans le tableau 15 nous avons présenté les résultats obtenus pour la détermination du contenu en chlorure labile. En guise de comparaison nous avons mis entre parenthèse les valeurs de Cl_L /1000 VC pour PVC et ETH/VC 1.5 % provenant d'un travail précédent (29). De plus, nous avons ajouté les résultats de syndiotacticités obtenus précédement par IR (19) à partir des rapports de A1428/A1434.

TABLEAU 15

POLYMERE	PVC	ETH/VC 0.8%	1.5%	3.2%	7.7%
Cl_L /1000 VC	1.01 (0.83)	0.93	0.87 (0.7)	1.27	3.06
A1428/A1434	0.514	0.487	0.523	0.506	0.485

La différence entre les valeurs obtenues dans cette étude, comparées à celles du travail précédent est minime ce qui démontre le dégré de confiance de la méthode. On remarque que dans le cas du PVC, ETH/VC-0.8 % et ETH/VC 1.5 % le contenu de Cl_L diminue, en même temps ce sont ces polymères qui ont plus de résistance à la dégradation thermique. Dans le cas de ETH/ VC 3.2 % on observe une augmentation du contenu de Cl_L ce qui ne produit cependant pas une augmentation de la vitesse de décomposition, comme nous l'avons déjà démontré. Il est donc difficile d'établir une relation entre le contenu de Cl_L et la stabilité thermique des polymères. Le seul cas où l'on pourrait justifier l'instabilité thermique par le contenu élevé de Cl_L est le ETH/VC 7.7 %.

Par rapport aux types de Cl_L présents dans les chaînes polymériques Caraculacu et al (28) ont démontré par phenolysis sur de substances modèles que seuls les chlorures allyliques (Cl_A) et les chlorures tertiaires (Cl_T) sont substitués par le phenol. Pour l'existence de Cl_A la présence de doubles liaisons est un prérequis. Il est raisonnable de penser que les Cl_A se trouvent dans les groupements terminaux des chaînes polymériques. A partir de ce raisonnement on peut relier le poids moléculaire et le contenu des doubles liasons des polymères avec le contenu de Cl_L afin de déterminer s'il s'agit des CL_A ou Cl_T . Caraculacu à déterminé que l'ordre de stabilité thermique pour les chlorures labiles est $Cl_A > Cl_T$.

En ce qui concerne les poids moléculaires (Tableau 1) pour les différents polymères étudiés ils sont tous du même ordre. Malgré ceci on peut voir que les polymères qui ont les poids moléculaires les plus élevés (PVC, ETH/VC 1.5 % et ETH/VC 0.8 %) sont ceux qui ont le contenu de Cl_L le plus bas. Inversement les polymères ayant les poids moléculaires les plus bas (ETH/VC 7.7 % et ETH/VC 3.2 %) sont ceux qui ont le contenu de Cl_L le plus élevé. Dans le premier cas on peut attribuer les Cl_L aux Cl_A . Dans le cas du ETH/VC 7.7 % et ETH/VC 3.2 % leurs poids moléculaires sont pratiquement les mêmes mais le contenu de Cl_L dans le premier est beaucoup plus élevé. Dans le cas du ETH/VC 7.7 % le contenu de Cl_L ne peut pas être attribué seulement aux Cl_A mais aussi à un contenu important de Cl_T . Ceci serait en accord avec les études de Caraculacu car le ETH/VC 7.7 % ayant Cl_T dans sa structure moléculaire serait thermiquement moins stable que le ETH/VC 3.2% ayant, probablement, une proportion plus élevés de Cl_A .

Par rapport au contenu des doubles liaisons l'ordre établi selon la Fig. 10 est: PVC > ETH/VC 7.7% > ETH/VC 1.5% > ETH/VC 3.2% ≈ ETH/VC 0.8%. Dans le cas du PVC, ETH/VC 1.5 et

0.8 % le contenu des doubles liaisons peut être relié au contenu de Cl_L et attribue aux Cl_A . Dans le cas du ETH/VC 7.7 % il y a moins de doubles liaison que dans le PVC et la valeur de Cl_L du premier est plus grande. Ceci justifie le fait l'ETH/VC 7.7 % aurait un grand contenu de Cl_T ce qui influencerait sa faible stabilité thermique.

Dans le cas du ETH/VC 3.2 % sa grande stabilité thermique ne pourrait s'expliquer que par la tacticité du polymère. Les études de Millan et al. (8-18) ont démontré que les chaînes isotactiques sont moins stables à l'initiation de la réaction de décomposition mais plus stable à la propagation. Il semble que dans ce cas la structure isotactique du polymère prime sur le contenu des défauts de structure.

CONCLUSION

L'existence des doubles liaisons et la tacticité des polymères sont les pricipaux responsables de leur stabilité thermique à des températures entre 130 et 165 C. Les polymères les plus isotactiques sont plus résistants à la dégradation thermique. A des températures plus élevées (>200°C), la présence de Cl_T serait responsable de la faible stabilité thermique du ETH/VC 7.7 %.

D'un point de vue appliqué l'incorporation de 0.8 à 3.3 mole % du comonomère éthylène dans le PVC a comme effet de modifier la tacticité du polymère et de diminuer le nombre de défauts de structure. Ceci a comme conséquence une augmentation de la résistance des polymères à la dégradation thermique.

REFERENCES

1. GUYOT, A. et BERT, M., J. Appl. Polym. Sci., 17, 753 (1973).

2. ARLMAN, E. J., J. Polym. Sci., 12, 543 (1954).

3. STARNES, Jr., W. H., Adv. Chem. Ser., 169, 309 (1978)

4. BRAUN, D., "Developments in Polymer Degradation", 3, 101-133 (1981).

5. STARNES, Jr., W. H., "Developments in polymer degradation", 3, 135-171 (1981).

6. DAVID. C., in "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol. 14, C. H. Bamford and C. F. H. Tipper Eds., Amsterdam, Elsevier, p. 78 (1975).

7. NASS, L. I. in "Encyclopedia of PVC", Vol. I, L. I. Nass Ed., New York, Dekker, p. 271 (1979).

8. MILLAN, J., CARRANZA, M. et GUZMAN, J., J. Polym. Sci. Symp. Ed., 42, 1411 (1973).

9. PHAM, Q. T., MILLAN, J. et MADRUGA, E. L., Makromol. Chem., 175, 945 (1974).

10. MADRUGA, E. L. et MILLAN, J., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 2111 (1974).

11. MILLAN, J., MADRUGA, E. L. et MARTINEZ, G., Angew. Makromol. Chem., 45, 177 (1975).

12. MILLAN, J. et GUZMAN, J., Eur. Polym. J., 12, 299 (1976).

13. MARTINEZ, G. et MILLAN, J., Angew. Makromol. Chem., 75, 215 (1979).

14. MARTINEZ, G., MIJANGOS, C. et MILLAN, J., Makromol. Chem., 180, 2937 (1979).

15. MILLAM, J., MARTINEZ, G. et MIJANGOS, C., J. Polym. Sci. Polym. Chem., 18, 505 (1980).

16. MARTINEZ, G., MILLAN, J. et GARCIA, M., Rev. Plast. Mod., 42, 669 (1981).

17. MARTINEZ, G., MILLAN, J. et GARCIA, M., Rev. Plast. Mod., 43, 157 (1982).

18. MARTINEZ, G., MIJANGOS, C. et MILLAN, J., J. Appl.

Polym. Sci., 28, 33 (1983).

19. RAMACIERI, P., BROWN, G. R. et St.PIERRE, L. E., Polymer.....

20. DANIELS, V. D. et REES, N. H., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 12, 2115 (1974).

21. ABBAS, K. B. et SORVIK, E. M., J. Appl. Polym. Sci., 19, 2991 (1975).

22. ABBAS, K. B. et SORVIK, E. M., J. Appl. Polym. Sci., 20, 2395 (1976).

23. ABBAS, K. B. et LAURENCE, R. L., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 13, 1889 (1975).

24. MUKHERJEE, A. K. et GUPTA, A., J. Macromol. Sci. Chem. A 16, 1161 (1981).

25. WIRSEN, A. et FLODIN, P., J. Appl. Polym. Sci., 22, 3039 (1978).

26. SHINDO, Y. et HIRAI, T., Makromolek. Chem. 155, 1, (1972).

27. LECHERMEIER, G., REVILLON, A. et PILLOT, C., J. Mocromol. Sci. Chem. A 12, 285 (1978).

28. ROBILA, G., BURUIANA, E. C. et CARACULACU, A. A., Eur. Polym. J., 13, 21 (1977).

29. RAMACIERI, P., BROWN, G. R. et St. PIERRE, L. E., (en preparation).

30. FLYNN, J. H. et WALL, L. A., Polym. Let., 4, 323 (1966).

31. RAMACIERI, P. Ph. D. Thesis, McGill University, (en preparation).

32. GUPTA, V. P. et St. PIERRE, L. E., J. Polym. Sci., A 1, 8, 37 (1970).

33. GUPTA, V. P. et St. PIERRE, L. E., J. Polym. Sci., Polym. Chem Ed., 11, 1841 (1973).

34. HJERTBERG, T. et SORVIK, E. M., J. Macromol. Sci.-Chem., A 17, 983 (1982).